



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 8월

박사학위 논문

Study for Adsorption and Desorption Characteristics of Asymmetry Bragg Reflector Porous Silicon Layers

조선대학교 대학원

화 학 과

엄 성 용

Study for Adsorption and Desorption Characteristics of Asymmetry Bragg Reflector Porous Silicon Layers

흡착과 탈착의 특성을 가지는 비대칭 DBR 다공성
실리콘의 연구

2017년 8월 25일

조선대학교 대학원

화학과

엄성용

Study for Adsorption and Desorption Characteristics of Asymmetry Bragg Reflector Porous Silicon Layers

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학박사학위신청 논문으로 제출함.

2017년 4월

조선대학교 대학원

화 학 과

엄 성 용

엄성용의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	이 범 규 (인)
위 원	세한대학교	교수	고 영 춘 (인)
위 원	조선대학교	교수	손 흥 래 (인)
위 원	조선대학교	교수	임 종 국 (인)
위 원	조선대학교	교수	김 호 중 (인)

2017년 6월

조 선 대 학 교 대 학 원

목차

목차	I
기호 · 약어 목록	III
표 목록	V
도식 목록	VI
그림 목록	VII
ABSTRACT	

Study for Absorption and Desorption Characteristics of Asymmetry Bragg Reflector Porous Silicon Layer

1.	서론	2
2.	실험	4
2.1.	사용한 물질	4
2.1.2.	측정기기	4
2.2.	실험	4
2.2.1.	비대칭 다공성 실리콘의 준비	4
2.2.2.	다공성 실리콘 샘플의 표면 개질 변경	5
2.2.3.	용매 탈기	6
2.2.4.	광학 특성 및 탐지 센서 측정 셋업	6
3.	결론 및 토의	8
3.1.	p-타입 다공성 실리콘 표면 변화	8
3.2.	이방질 다공성 실리콘 웨이퍼의 특성	9
3.3.	다공성 실리콘 웨이퍼의 유기 용매 탐지 결과	10

3.3.1.	비대칭 다공성 실리콘의 유기 용매 탐지	10
3.3.2.	순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘의 패턴	13
3.3.3.	표면이 산화된 비대칭 다층 다공성 실리콘의 패턴	17
4.	결론	20
5.	참고문헌	21

기호 · 약어 목록

PSi	Porous silicon
TNT	Trinitrotoluene
HF	Hydrofluoric Acid
μm	Micrometer
%	Percent
m^3	Cubic Meter
M	Molarity
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
d	Density
CCD	Charge-Coupled Detector
A.U.	Arbitrary Units
PL	Photoluminescence
LED	Light Emitting Diode
Pt	Platinum
<i>n</i>	Refractive Index
Hz	Hertz
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
nm	Nanometer
THF	Tetrahydrofuran
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
mL	Milliliter
Ω	Ohm
λ	lambda

mmol	Millimole
Pt	Platinum
V	Volume
μg	Microgram
π	Pi
δ	Delta
Mw	Molecular Weight
σ	Sigma
λ_{em}	Emission Wavelength
mg	Milligram
mA	Milliampere
λ_{max}	Maximum Wavelength
A.U.	Arbitrary Units
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ppm	Part per Million
ppb	Part per Billion
R.T.	Room Temperature
DNT	Dinitrotoluene
EL	Electroluminescence
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
LED	Light Emitting Diode

표 목록

- 표 1 유기용매의 증기압 (25℃)
- 표 2 유기용매에 노출 했을 때 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼의 파
장 위치와 세기 변화
- 표 3 유기용매에 노출 했을 때 표면이 산화된 다층 다공성 실리콘
웨이퍼의 파장 위치와 세기 변화

도식 목록

- 도식 1 순수한 실리콘 웨이퍼가 식각이 되는 메커니즘
- 도식 2 열적산화의 화학 메커니즘

그림 목록

- 그림 1 비대칭 다층 다공성 실리콘 웨이퍼
- 그림 2 유기증기를 탐지하기 위한 실험실 세팅
- 그림 3 FT-IR : 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼(A)와 산화된 다층 다공성 실리콘(B)
- 그림 4 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼(A)와 산화된 다층 다공성 실리콘 웨이퍼(B)의 반사 스펙트럼
- 그림 5 백금 전극에서 가까운 곳(왼쪽)에서부터 먼곳(오른쪽)의 SEM 이미지 <표면(위), 옆면(중간), 웨이퍼 측면의 높은 배율(아래)>
- 그림 6 유기 용매별 파장 위치 변화
- 그림 7 벤젠(A,B), 헥산(C,D) 그리고 메탄올(E,F) 유기용매 증기의 흡착과 탈착 Real time 스펙트럼
- 그림 8 로그함수로 변형한 스펙트럼
- 그림 9 산화된 다층 다공성 실리콘 웨이퍼에서 벤젠(A,B), 헥산(C,D) 그리고 메탄올(E,F) 유기용매 증기의 흡착과 탈착 Real time 스펙트럼
- 그림 10 반사 파장의 변화($\Delta \lambda$), 반사 파장(λ) 그리고 파장 세기의 변화(ΔI)

Abstract

Study for Adsorption and Desorption Characteristics of Asymmetry Distributed Bragg Reflector Porous Silicon Layers

Um Sung Yong

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Adsorption and desorption characteristics of gradient distributed Bragg reflector (DBR) porous silicon (PSi) were investigated under the exposure of organic vapors. Gradient DBR PSi whose average pore size decreased as the lateral distance from the Pt electrode increased was generated by using an asymmetric etching configuration. The reflection resonances were measured as a function of lateral distance from a point closest to the plate Pt electrode to a position on the silicon surface. Two types of gradient DBR PSi (H- and HO-terminated gradient DBR PSi) were used in this study. The detection of volatile organic compounds (VOCs) using the gradient DBR PSi had been achieved. when the vapor of VOCs condensed in the nanopores, the gradient DBR PSi modified with hydrophobic and hydrophilic functionality exhibited different pore adsorption and desorption characteristics.

1. 서론

21세기의 과학을 대표하는 나노과학 및 기술^[1]은 기존에 없었던 새로운 형태나 특성을 연구하는 방향으로 상상을 초월하는 속도로 발전하고 있다. 다공성 실리콘은 위의 나노과학의 한 분야로써 반도체에서 널리 쓰이고 있는 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 식각^[2-6]법을 통한 웨이퍼 표면 기질의 변화 예컨대 나노 크기의 구멍과 입자를 갖게 하는 것이다. 이렇게 합성된 다공성 실리콘(Porous Silicon)은 실리콘 나노 크리스탈의 연결체로 구성 되어 있어 일반 실리콘 웨이퍼 보다 표면적이 넓어진다는 특징이 있다.

다공성 실리콘은 수 나노부터 마이크로 크기를 가지는 기공으로 인하여 두 가지 독특한 광학적 성질을 띄게 되는데 바로 광 발광성, 광 반사성이다.

전기화학적으로 식각된 다공성 실리콘은 불순물 반도체에 포함되며 p-타입과, n-타입으로 두 종류가 존재한다. p-타입은 붕소가 불순물로 첨가되어 있고 positive hole을 가지고 있으며, 광 반사성의 특징을 가지고 있다^[7]. n-타입 다공성 실리콘은 광 발광성 성질이며 인이 첨가되어 negative electron을 지니고 있다^[8, 9]. 전기화학적 식각으로 이러한 기공의 크기는 원하는 분야에 적합하게 조절이 가능하며 그 방법은 부식 중 흘려주는 전류의 양, 세기 그리고 실리콘에 불순물로 첨가된 붕소와 인의 양, 부식용매인 HF와 에탄올의 비율, 마지막으로 캐리어의 형태에 비례한다^[10, 11].

본 연구에서는 기존의 그물 형태의 백금 전극이 아닌 판형 백금 전극을 웨이퍼의 수직 방향으로 연결하여 비대칭으로 식각이 가능하도록 조정했다^[12]. 이렇게 조정하면 판형의 백금 전극이 놓인 위치로부터 멀어질수록 거리에 반비례하여 상대적으로 전류가 낮아 비대칭으로 식각 되어 가시광선에서 무지개 형태의 반사 피크를 갖는 비대칭 다층 다공성 실리콘 웨이퍼를 제작할 수 있었다. 동그란 모양의 지름을 2mm² 정도로 작게 한 식각 모형 틀을 이용하여 손쉽게 재현성을 가능하게 하였으며 식각 영역이 백금 전극에서부터 떨어진 거리에 따라 서로 다른 반사피크들을 갖는 다층 다공성 실리콘을 제작하고 간섭현상에 따른 굴절율 특성을 조사하였다. 또한 SEM 측정으로 거리별로 식각 구조를 확인하였다. 순수하게 전기 화학적 식각을 통하여 다층 다공성 실리콘 웨이퍼가 합성되면 그 표면은 Si-Hx (x=1, 2, 3)으로 형성되고 산소와 반응이 쉽게 일어나게 된다. 산소와 반응을 통하여 SiO₂로 치환되면서 친수성 형태로 표면 개질이 변하게 된다. 다공성 실리콘의 포면을 친수성 상

태로 변화시키는 방법은 암실에서 천천히 산화(수주), 불순물이 없는 전해질 상태에서 양극 산화, 화학적 산화, 그리고 열적산화 방법등이 있으며, 각 방법을 통하여 속도를 조절할 수 있다¹. 본 연구에서는 p-타입의 다공성 실리콘을 이용하여 광 반사와 광 발광성의 성질을 이용하여 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼와 산화된 다층 다공성 실리콘을 합성하여 증기압이 다른 헥산, 메탄올, 벤젠을 준비하여, 유기용매의 순수 증기압, 표면의 개질이 다른 2종의 다층 다공성 실리콘 웨이퍼 간의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 사용한 물질

0.8 ~ 1.2mΩ 의 저항값을 갖는 p-타입(붕소 도핑, <100>) 실리콘 웨이퍼를 사용하여 전기화학적 부식을 실시하였다. 이때 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, 알드리치) 와 순수한 에탄올 (ACS reagent, 알드리치)를 부피 비 3:1로 혼합하여 사용하였으며, 에칭 셀은 테플론 셀, 전극은 +는 백금 플레이트, -는 알루미늄 호일을 사용하였다.

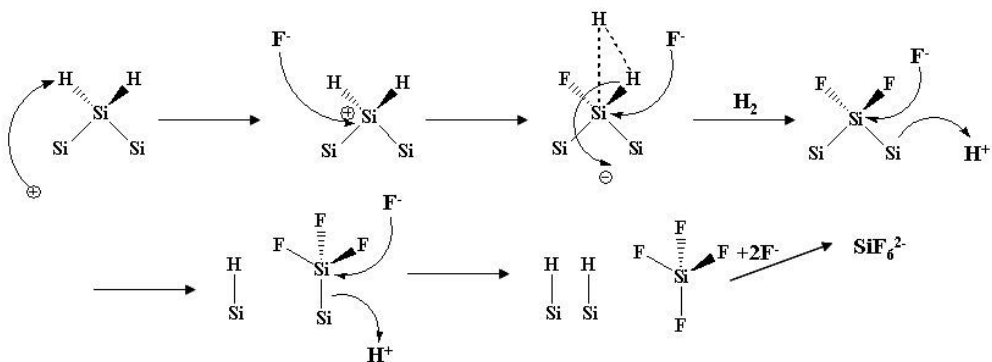
2.1.2. 측정기기

실리콘 웨이퍼에 전기화학적 식각을 위해서 갈바노스탯(soucemeter2420)을 사용하였으며, 식각된 p-type 다공성 실리콘은 Ocean Optics USB-2000 spectromter를 사용하여 광반사성 및 발광성을 측정하였다. 표면 기공의 크기 및 형태를 파악하기 위하여 전자주사 현미경을 사용하였다.

2. 2. 실험

2.2.1. 비대칭 다공성 실리콘의 준비

수 나노 크기의 기공을 갖는 실리콘 웨이퍼를 합성하기 위하여 전기화학적 식각 이용한다. 원리는 도식 1에 나타내었으며, 불화수소 하에서 실리콘 웨이퍼에 전류를 흘려주었을 때 홀의 도움을 받아 H_2SiF_6 와 $H_2(g)$ 를 생성하여 웨이퍼 표면의 실리콘 고체가 식각되어 기공이 일정한 패턴으로 형성된다.



도식 1. 순수한 실리콘 웨이퍼가 식각이 되는 메커니즘

다만 위의 화학식이 백금전극을 어떠한 형태로 어느 위치에서 식각을 하느냐에 따라 패턴이 달라지는데 전류 세기의 차이와 전기화학적 식각 시간, 불

화수소 용매의 농도에 따라 기공의 크기, 깊이를 나노에서 마이크로미터까지 비교적 쉽게 조절할 수 있다. 이렇게 합성된 다공성 실리콘의 반사스펙트럼을 확인하면 기공으로 인한 반사된 파장들이 서로 보강과 상쇄 간섭을 하여 가시광선 영역에서 여러개의 광 반사성을 나타낸다. 기공 내부에 원하는 화학물질이 채워지거나, 빠져나갈 때 굴절을 변화를 초래하여 장파장 또는 단파장 방향으로 변위를 한다. 이러한 광학적 특성은 센서 분야에서 이미 많은 연구가 진행중이다.

다층 다공성 실리콘은 식(1)에 의하여 생성될 수 있다.

$$m\lambda_{\text{Bragg}} = 2(d_1n_1 + d_2n_2) \quad \text{식(1)}$$

DBR 다공성 실리콘은 층의 두께와 각각의 굴절 지수에 따라 달라지며, Bragg 파장에서 높은 반사율을 나타낸다. 일반적인 DBR 다공성 실리콘은 낮은 전류와 높은 전류를 교차 반복적으로 흘려 웨이퍼면의 수직으로 봤을 때 그 형태가 마치 사각파처럼 보이게 식각을 할 수 있다.(그림 1.) p-type의 실리콘 웨이퍼(B doped, <100>, 0.8 ~ 1.2 mΩ)를 불화수소와 에탄올을 3 : 1 부피비 혼합액을 Potentiostat/Galvanosta 363 모델(EG&E Instrument)을 사용하여 320 mA·cm⁻²에서 7.5초, 50회 반복 식각하였다.

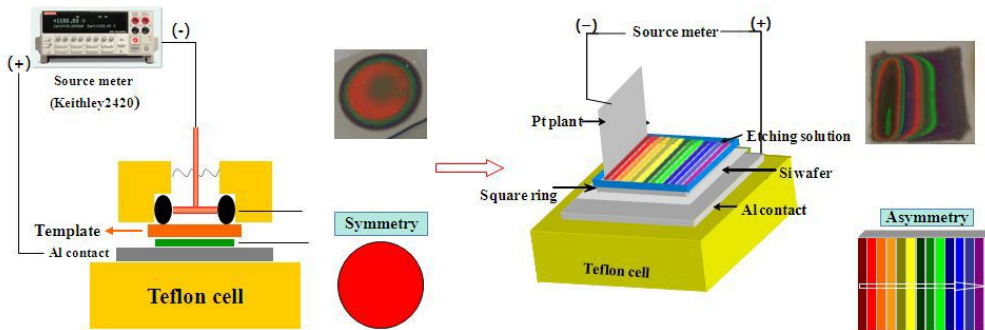
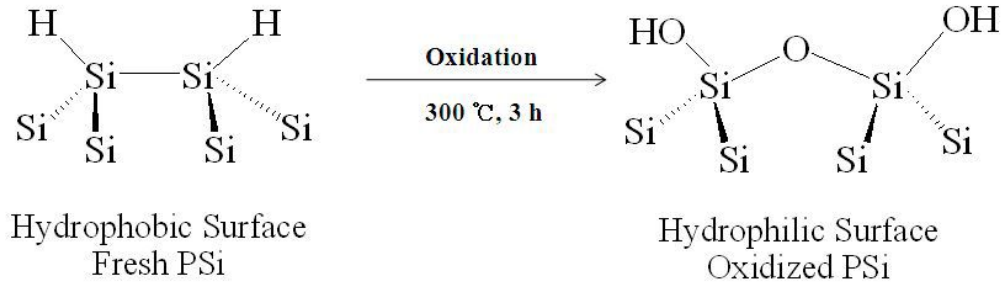


그림 1. 비대칭 다층 다공성 실리콘 웨이퍼

2.2.2. 다공성 실리콘 샘플의 표면 개질 변경

식각을 통하여 얻어진 다공성 실리콘은 도식 2.은 열적 산화를 통하여 Si-OH로 친수성 표면으로 제작한다. 열적산화는 furnace (Themolyne F6270-26 furnace equipped with controller)를 사용하여 300℃에서 3시간동안 방치하였다. 산화가 끝난 웨이퍼는 에탄올로 세척하고 알곤 가스에서 건

조하였다.



도식 2. 열적산화의 화학 메커니즘

2.2.3. 용매 탈기

실험에서 사용한 유기용매는 노르말 헥산, 메탄올(98.5% 알드리치사), 벤젠(99.8%, 알드리치사)를 잔존하는 산소를 degassing으로 5회 반복하여 제거하고 pyrex용기에 넣어서 알곤 분위기로 바꿔 산소를 완전히 차단하였다. 이로써 유기 용매들의 순수한 증기압력을 이용하여 실험하였다.

2.2.4. 광학 특정 및 탐지 센서 측정 셋업

식각된 p-타입 다공성 실리콘 웨이퍼에서 반사되어 나오는 광 반사 스펙트럼을 측정하기 위하여 텅스텐 램프와 광학 현미경이 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge coupled device spectrometer를 사용하였다.

측정한 모든 스펙트럼은 특수하게 제작된 진공 셀 안에 식각된 p-타입 다공성 실리콘 웨이퍼를 넣고 투사광원과 반사광선이 동일 축에 오게 수직으로 설정하였다. 노르말 헥산, 메탄올 그리고 벤젠의 유기용매들의 순수한 증기가 다공성 실리콘 웨이퍼 기공에 차오르게 되면서 변화하는 반사광을 나타내는 피크의 이동정도와 광발광 스펙트럼의 감소의 변화를 측정하였다. 측정 후에 다공성 실리콘 웨이퍼 기공에 잔존해 있는 유기용매의 증기를 완전히 제거하기 위해서 감압과 알곤 분위기를 각각 5회 반복하였으며 Ocean Optics USB-2000 charge coupled device spectrometer를 이용하여 용매가 기공에 차오르기전 실리콘 웨이퍼 포면을 확인하였고, 친수성 다공성 실리콘 웨이퍼 표면을 확인하기 위하여 FT-IR (NICOLET 5700)을 이용하여 조사하였다. (그림 2.)



그림 2. 유기증기를 탐지하기 위한 실험실 세팅

3. 결론 및 토의

3.1. p-타입 다공성 실리콘 표면 변화

p-타입 다공성 실리콘 웨이퍼는 단결정 웨이퍼에 정·전류를 흘려주어 전기 화학적 부식에 의하여 표면의 다공성의 특징이 나타나게 제작하였다. 제작한 다공성 실리콘의 표면은 FT-IR으로 $\nu(\text{Si-H}_1) = 2090$, $\nu(\text{Si-H}_2) = 2115$, $\nu(\text{Si-H}_3) = 2140 \text{ cm}^{-1}$ 의 분자 진동 피크를 확인함으로써 전기화학적 식각이 이루어졌다는 것을 확인하였다. 다음으로 열적 산화를 통한 $\nu(\text{SiO}_2)$ 으로의 표면 개질의 변화는 전과 마찬가지로 FT-IR의 2150 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-O-Si}) = 1100 \text{ cm}^{-1}$ 의 분자 진동을 그림 3에서 확인할 수 있다.

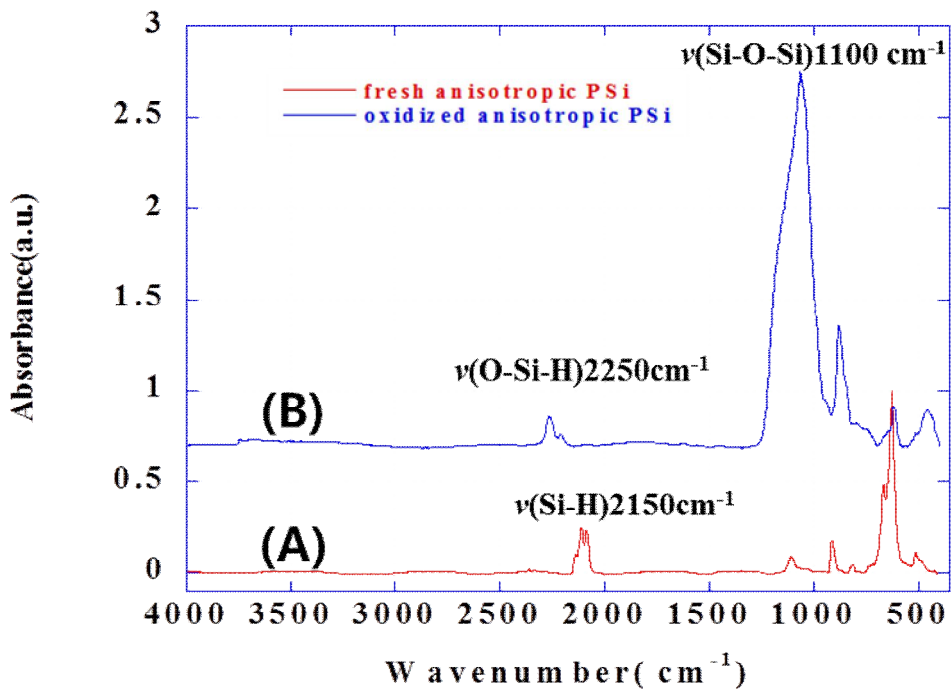


그림 3. FT-IR : 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼(A)와 산화된 다층 다공성 실리콘(B)

3.2. 이방질 다공성 실리콘 웨이퍼의 특성

열적 산화를 실행하기 전 순수한 비대칭 DBR 다층 다공성 실리콘 웨이퍼와 열적 산화 후의 반사 스펙트럼을 그림 4에서 확인 할 수 있다. (+) 전극에 연결된 백금에 멀수록 전류의 영향을 적게 받아 단파장에 위치하며 가까울수록 장파장에 위치한 것을 알 수 있다. 이처럼 한 웨이퍼에서 각각의 파장 별로 광학 정보를 갖는 다층 다공성 실리콘을 할 수 있다.

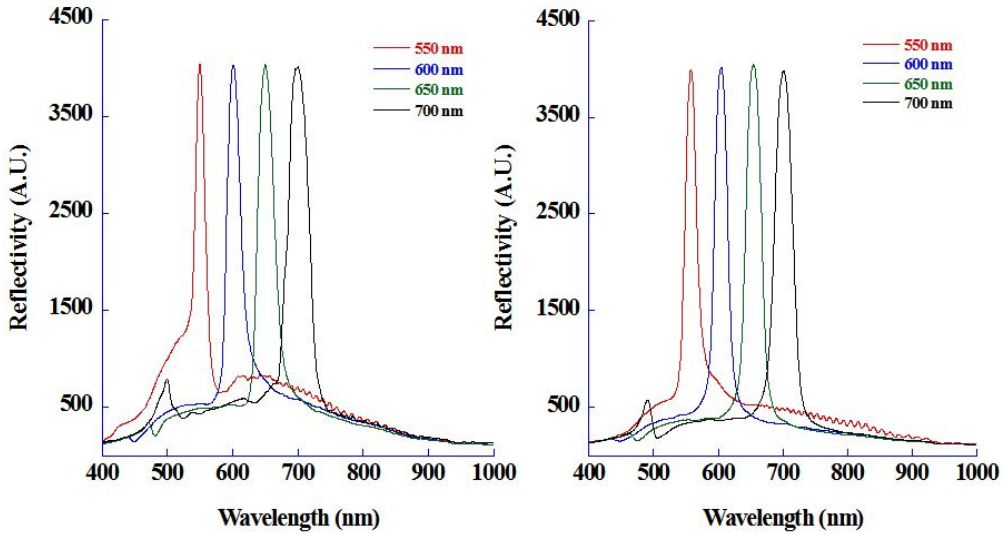


그림 4. 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼(A)와 산화된 다층 다공성 실리콘 웨이퍼(B)의 반사 스펙트럼

산화 되기 전의 p-타입 다공성 실리콘의 광학적 특성의 원인을 파악하기 위하여 전자 주사 현미경을 사용하였다. 그림 5에서 확인 할 수 있듯 백금전극에 가까울수록 전류의 영향을 더 많이 받아 기공이 형성된 실리콘의 깊이가 상대적으로 더 깊고 형성된 층의 개수도 현저히 많다는 것을 확인하였다. 더욱이 장파장으로 인하여 표면의 기공의 크기도 큰 것을 확인할 수 있다.

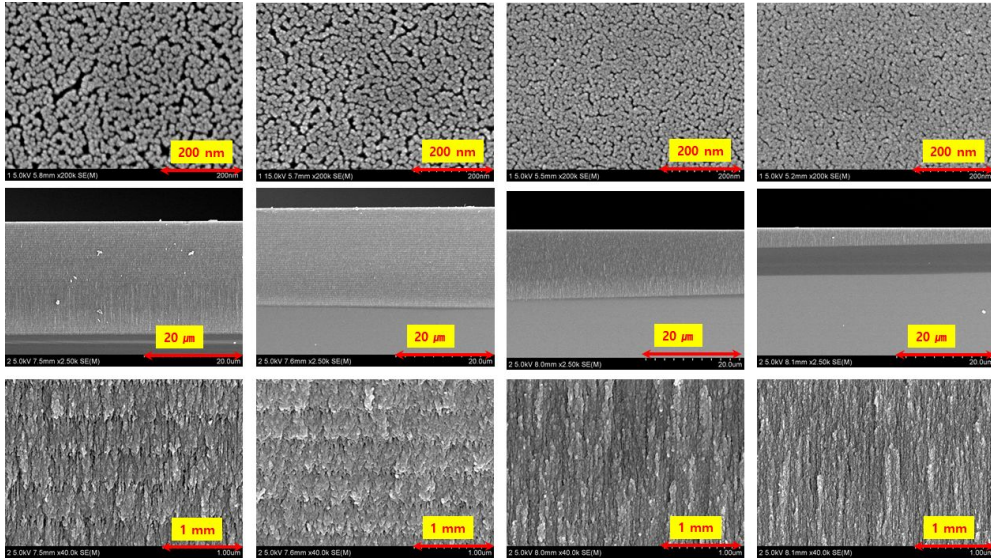


그림 5. 백금 전극에서 가까운 곳(왼쪽)에서부터 먼곳(오른쪽)의 SEM 이미지 <표면(위), 옆면(중간), 웨이퍼 측면의 높은 배율(아래)>

3.3. 다공성 실리콘 웨이퍼의 유기 용매 탐지 결과

3.3.1. 비대칭 다공성 실리콘의 유기 용매 탐지

합성된 비대칭 다층 다공성 실리콘 웨이퍼에 다른 종류의 유기용매가 각각의 특성에 의한 영향을 알아보았다. 표 1은 식 (2) Antoine equation을 근거로 노르말 헥산, 메탄올, 벤젠의 25°C 환경에서의 순수한 증기압을 나타내었다.

$$P = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad \text{식 (2)}$$

극성	유기 용매	증기압 (mmHg)
친수성	메탄올	126.87
소수성	노르말 헥산	151.99
	벤젠	95.14

표1. 유기용매의 증기압 (25°C,)

산화 전 순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘에 친수성의 메탄올과 소수성의 노르말 헥산, 벤젠의 증기를 불어주어 기공에 차게 했을 때의 반사 파장, 강도 그리고 파장 변위 차를 Table 2에 정리하였다. 650 nm의 파장을 기준으로 친수성인 메탄올은 15 nm, 소수성인 헥산과 벤젠은 각각 45 nm, 25nm로 이동하였다.

유기용매 파장	파장의 위치 변화 ($\Delta\lambda$)			파장의 세기 (ΔI)		
	메탄올	헥산	벤젠	메탄올	헥산	벤젠
550 nm	5	15	10	637	2383	2860
600 nm	8	30	18	1154	2656	2880
650 nm	15	45	25	1570	2985	3096
700 nm	21	60	30	1950	3121	3594

표 2. 유기용매에 노출 했을 때 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼의 파장 위치와 세기 변화

위의 표에서 알 수 있듯이 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼의 표면이 소수성을 띄므로 친수성인 메탄올에 비하여 헥산과 벤젠에 더 쉽게 반응하고, 친수성인 헥산과 벤젠 중 헥산의 증기압이 더 높으므로 헥산이 장파장으로 이동함을 알 수 있다. 그리고 파장의 강도 비교를 통하여 같은 유기용매의 증기가 실리콘 웨이퍼 표면의 기공에 들어 갈 때 그 크기가 큰 장파장일수록 더 많은 증기 입자가 기공으로 차들어갈 수 있고 그에 따른 굴절을 증가로

변화량이 증가한 것을 알 수 있다. 정리하면 산화되기 전 순수한 다층 다공성 실리콘 웨이퍼의 표면은 소수성이므로 유기용매 증기 입자가 기공에 흡착되는 정도는 1. 노르말 헥산, 2. 벤젠, 3. 메탄올 순임을 확인할 수 있다.

유기용매 과장	과장의 위치 변화 ($\Delta\lambda$)			과장의 세기 (ΔI)		
	메탄올	헥산	벤젠	메탄올	헥산	벤젠
550 nm	21	15	11	2640	1660	425
600 nm	36	26	16	2887	1970	975
650 nm	51	36	21	2977	2168	1345
700 nm	66	46	26	3372	2498	1650

표 3. 유기용매에 노출 했을 때 표면이 산화된 다층 다공성 실리콘 웨이퍼의 과장 위치와 세기 변화

산화된 비대칭 다층 다공성 실리콘의 경우 표면이 친수성 작용기로 치환되었으므로 친수성 용매인 메탄올의 반사 피크가 가장 많이 이동할 것으로 예측 되어진다. 표 3은 순수한 비대칭 다층다공성 실리콘 웨이퍼에 열적 산화 과정을 실행한 후 각각의 유기용매 증기를 붙여넣어줬을 때의 과장 위치 변화 및 강도 변화의 데이터이다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 대표적으로 650 nm에서는 메탄올, 헥산, 벤젠 순으로 51, 36, 21 nm 적외선쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 전에 언급했듯이 친수성인 메탄올이 친수성의 표면과 상호 작용을 통하여 가장 많이 이동한 예상과 일치되는 결과이다. 또한 과장의 강도의 비교를 통하여 같은 메탄올일 경우 기공의 크기가 큰 장과장에서 유기용매 증기가 더 많이 들어갈 수 있을 것이란 예상과 그에 따른 굴절률 증가로 강도는 메탄올, 헥산, 벤젠 순으로 강하다는 것을 알 수 있다.

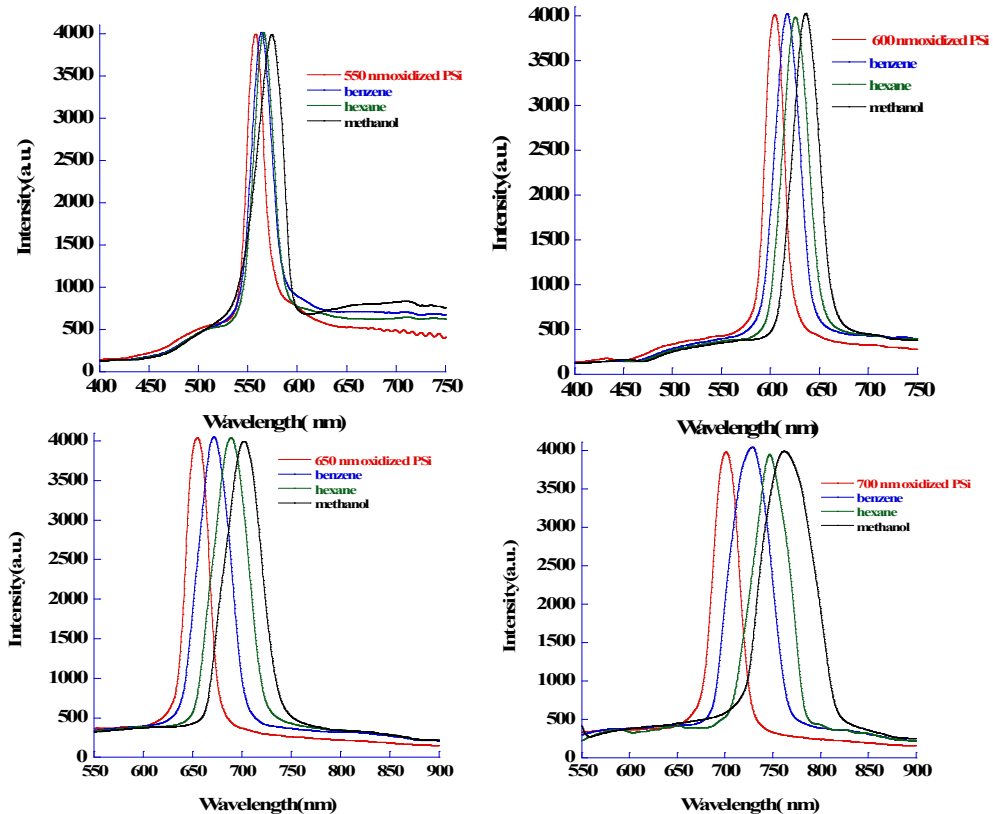


그림 6. 유기 용매별 파장 위치 변화

3.3.2. 순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘의 패턴

순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘 웨이퍼가 유기용매를 감지하는 정도를 확인하기 위하여 real time을 측정하였다. 그림 7는 550, 600, 650, 700 nm 파장에서 메탄올, 헥산 그리고 벤젠의 증기를 흘려주어 그 파장의 세기를 y 축으로 설정한 그래프이다. 그림. 7(A)는 벤젠을 불어주어 기공이 큰 장과장일수록 세기가 점점 낮아짐을 확인할 수 있으며, 같은 시간동안 기공에 들어가 흡착되는 유기증기의 양이 증가함을 뜻한다. 또한 (B)는 벤젠 증기가 기공에 채워져 안정화가 되고 난 뒤 탈착될 때, 기공의 크기가 큰 장과장일수록 작은 기공, 즉 단과장보다 탈착 시간이 더 긴 것을 알 수 있다. 헥산의 그래프인 (C), (D)와 메탄올의 (E), (F)는 순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘 웨이퍼의 흡,탈착 시 패턴은 용매와 상관이 없으며, 단순히 기공의 크기에 의존한다는 것을 도출해 낼 수 있으며, 각 용매에 재현성이 있음을 알 수 있다.

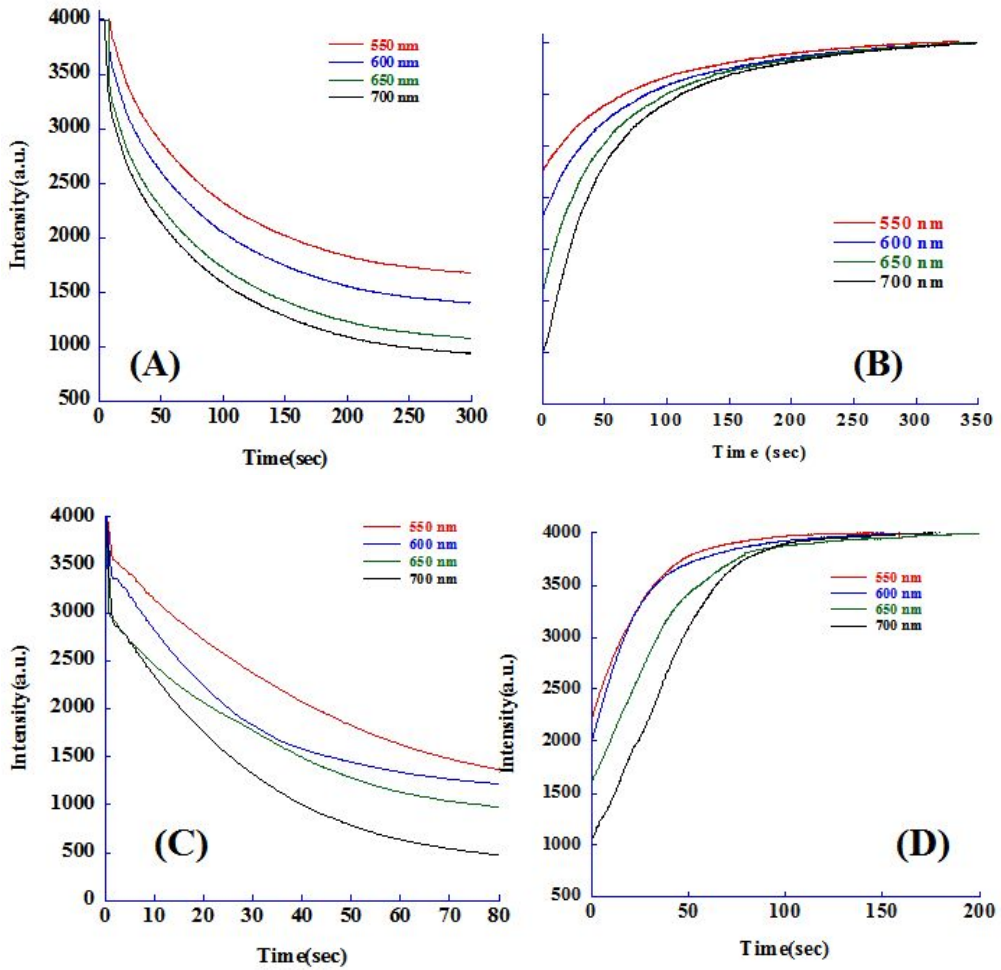


그림 7. 벤젠(A,B), 헥산(C,D) 그리고 메탄올(E,F) 유기용매 증기의 흡착과 탈착 Real time 스펙트럼

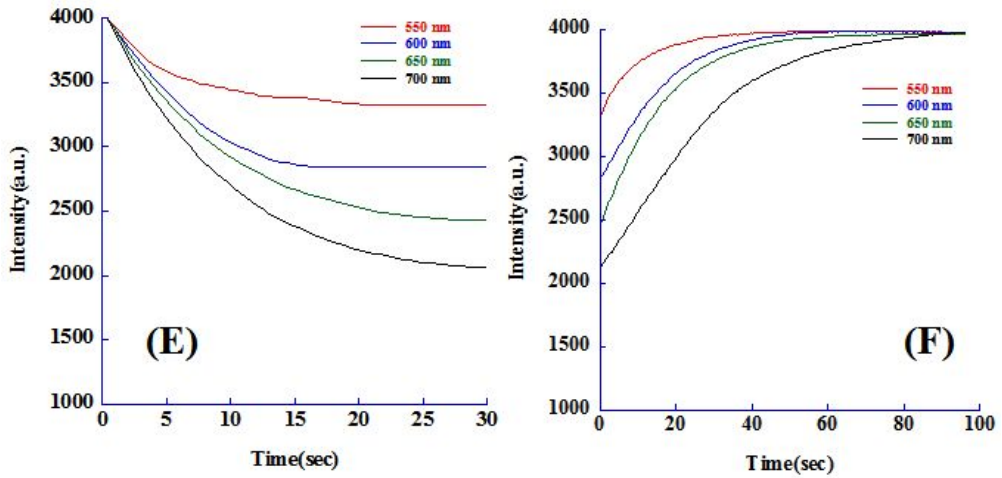


그림 7. 계속

또한 그림 8에서는 각 파장별로 real time의 값은 로그함수적으로 감소함을 나타내는 그래프이다.

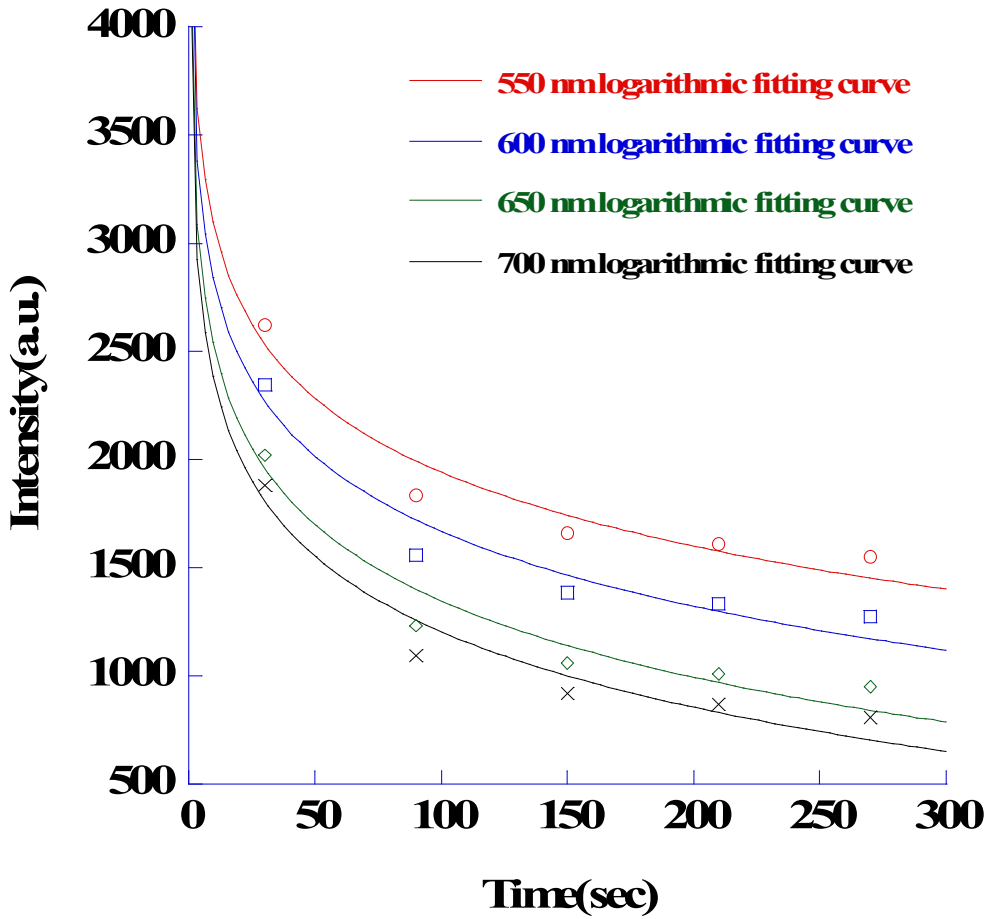


그림 8. 로그함수로 변형한 스펙트럼

3.3.3. 표면이 산화된 비대칭 다층 다공성 실리콘의 패턴

표면이 산화된 비대칭 다층 다공성 실리콘 웨이퍼가 유기용매를 감지하는 정도를 확인하기 위하여 real time을 측정하였다. 그림 9는 벤젠, 헥산 그리고 메탄올 유기용매 증기를 불어 넣어줬을 때의 real time 스펙트럼으로써 비대칭으로 식각한 후 열적산화시킨 다층 다공성 실리콘의 웨이퍼에서 전과 같이 550, 600, 650, 700 nm의 4개 파장을 골라 각 파장에서 파장 세기 변화를 측정하였다. 그림 9(A)는 유기 용매 중 벤젠 증기를 불어주어 다수의 기공에 흡착되었을 때 기공이 큰 장파장일수록 파장의 세기가 낮아짐을 확인 할 수 있었으며 동일한 시간동안 흡착되어 들어가는 증기의 양은 증가함을 알 수 있었다. (B)는 벤젠이 기공에 차들어간 뒤 어느정도의 안정화를 거친 후 탈착될 때의 스펙트럼이다. 마찬가지로 기공의 크기가 큰 장파장일 때 단파장보다 탈착 시간이 더 긴 것을 알 수 있었고, (C)와 (D)는 헥산, (E)와 (F)는 메탄올로 기존의 순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘 때의 흡착, 탈착시의 패턴과 마찬가지로 용매의 종류와 상관없이 기공의 크기에 따라 동일한 스펙트럼으로 나타난 것을 확인하였다.

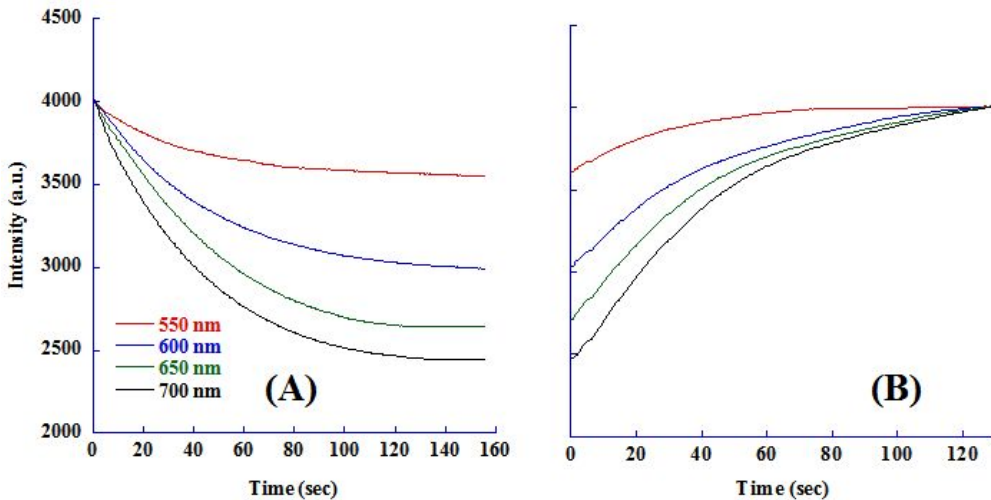


그림 9. 산화된 다층 다공성 실리콘 웨이퍼에서 벤젠(A,B), 헥산(C,D) 그리고 메탄올(E,F) 유기용매 증기의 흡착과 탈착 Real time 스펙트럼

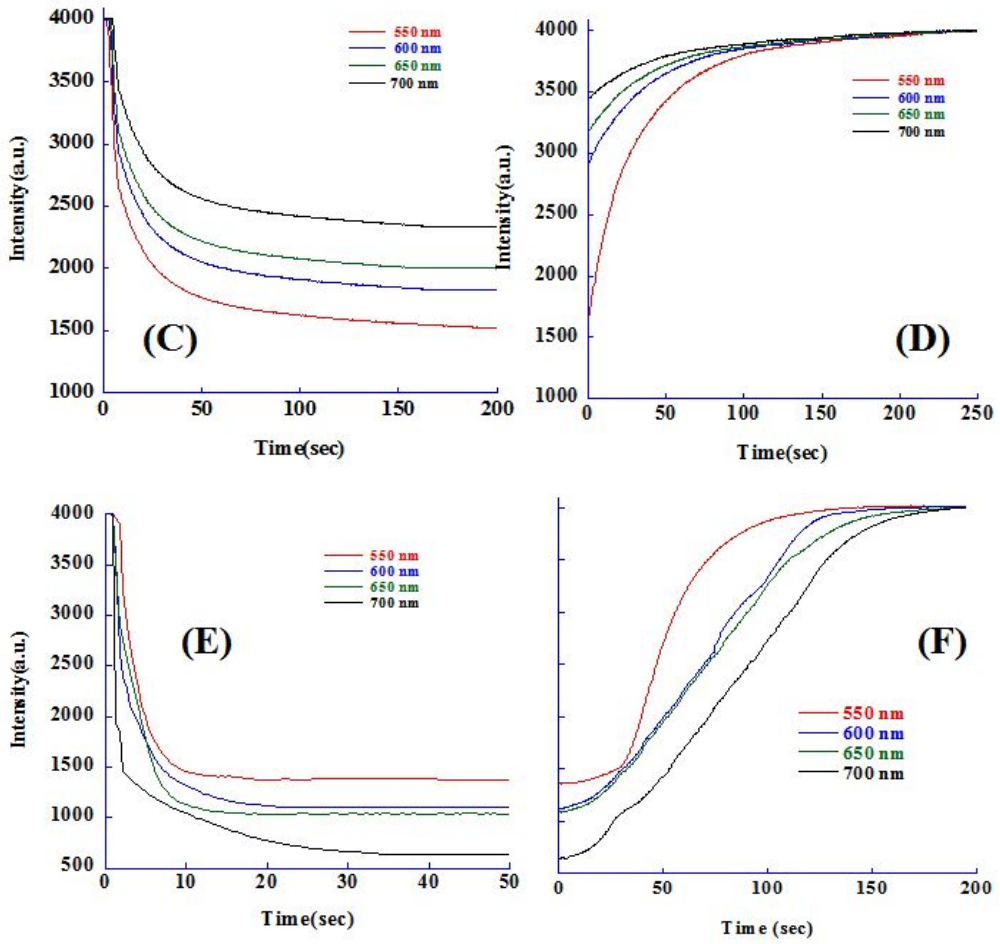


그림 9. 계속

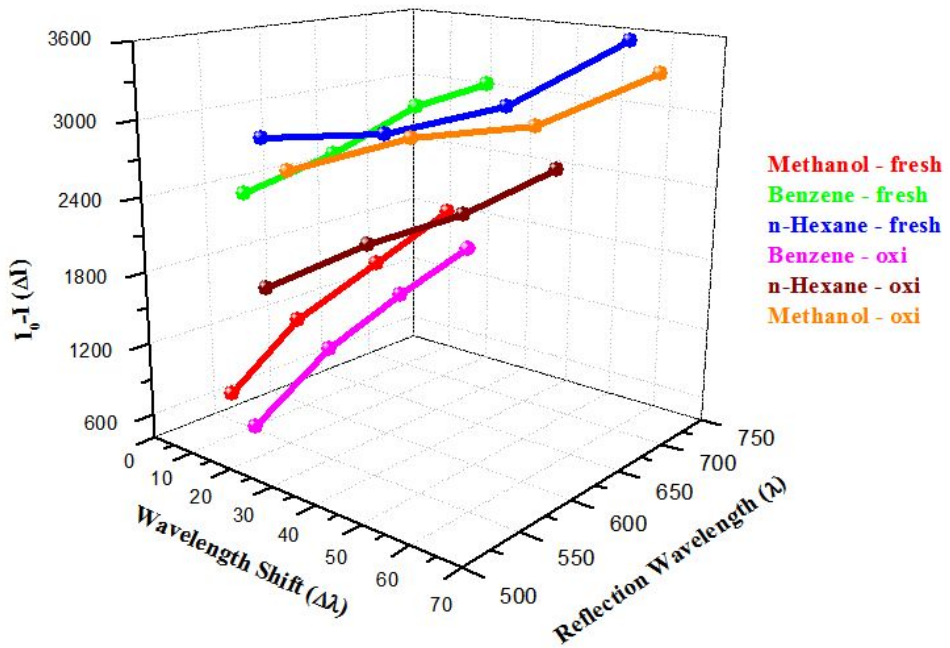


그림 10. 반사 파장의 변화($\Delta\lambda$), 반사 파장(λ) 그리고 파장 세기의 변화(ΔI)

그림 10은 이제까지의 데이터를 종합한 그래프이다. 기공의 크기가 큰 장파장으로 유기용매 증기가 찰수록 파장이 장파장으로 이동하며, 동시에 기공이 크므로 파장의 세기가 낮아짐을 알 수 있다.

4. 결론

위의 연구를 바탕으로 백금판 형태의 전극을 이용하여 전기 화학적 습식 부식을 통해 비대칭의 특징을 가지는 p-타입의 다층 다공성 실리콘 웨이퍼를 합성할 수 있었다. 합성된 다층 다공성 실리콘은 가시광선 상에서는 무지개 빛을 띄고 있으며, 위치마다 다른 광학 정보를 가지고 있다는 것이 본 연구의 핵심이다. 다층 다공성 실리콘의 반사피크는 백금판 전극의 위치에 따라 다른데, 가까운 위치의 웨이퍼 표면은 비교적 많은 전류의 영향을 받아서 기공의 크기가 크며 멀어질수록 작아지는 것을 알 수 있었다. 이렇게 전기 화학적으로 합성된 다공성 실리콘 웨이퍼의 표면을 열적 산화를 통하여 Si-H, Si-OH로 치환을 하여도 처음의 고유한 광학적 특성을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이렇게 식각된 웨이퍼상에서 다수의 개별적 파장을 선택하고 유기용매의 증기만으로도 그 파장의 이동 차이 및 강도 차이를 실시간으로 모니터링 할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다.

5. 참고문헌

- [1] Diesinger, H.; Bsiesy, A.; Heino, R. *phys. stat. sol.* 197, 561- 565, (2003)
- [2] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, "Detection of fluorophosphonate chemical warfare agent by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 5399, (2000).
- [3] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, "Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers", *Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 195-200, (1991).
- [4] L. T. Canham, "Silicon quantum array fabrication by electrochemical and chemical dissolution as wafers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, pp. 1046-1048, (1990).
- [5] A. G. Cullis, and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon ", *Nature*, vol. 353, pp. 335-338, (1991).
- [6] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herino, "Exchange mechanism responsible for p-type silicon dissolution during porous silicon formation", *Electrochem. Soc.*, vol. 136, pp. 3043-3046, (1989).
- [7] Pickering, C. ; Beale, M. I. J. ; Robbins, D. J. ; Pearson, P. J. ; Greef, R. J. *J. Phys. C, Solid State Phys.* 17, 6335, (1984).
- [8] Vial, D. C et al *Phys. Rev.* 45, 14171, (1992).
- [9] Suemoto, T. ; Tanaka, K. ; Nakahima, A. *Phys. Rev.* 49, 11005, (1994).
- [10] Cullis, A. G.; Canham, L. T. *Nature* , 353, 335-33, (1991)
- [11] Gaspard, F.; Bsiesy, A.; Ligeon, M.; Muller, F.; Herino, R. *J. Electrochem. Soc.* 136, 3043-3046, (1989).
- [12] B. E. Collins, K. -P. S. Dancil, A. Gaurav, and M. J. Sailor, *Adv. Funct. Mater.* 12, 3, (2002).